

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-158378  
 (43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl. C08L 83/04  
 C08K 3/04

(21)Application number : 09-327629 (71)Applicant : TOSHIBA SILICONE CO LTD  
 (22)Date of filing : 28.11.1997 (72)Inventor : WATANABE SATOSHI

## (54) GRAPHITE-CONTAINING SILICONE RUBBER COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition capable of effectively manifesting thermal conductivity or electroconductivity possessed by graphite by compounding a polyorganosiloxane base polymer with fine graphite particles having the total oxygen content increased by a specific treatment.

**SOLUTION:** This composition is obtained by compounding a polyorganosiloxane base polymer with a graphite prepared by heat-treating fine graphite particles having a particle diameter without exceeding 30  $\mu$  m in an atmosphere containing oxygen molecules present therein and thereby increasing the total oxygen content. When constituent elements other than the oxygen are present in the atmosphere containing the oxygen molecules present therein, nitrogen, steam, etc., are preferably used to provide an economically balancing material according to easy industrial operations. The heating is usually carried out by vapor-phase oxidizing operations using a fluidized bed, etc. The heating temperature is preferably 200–1,000° C. The content of the oxygen functional groups to be added is preferably 0.1–20 mg/g. The graphite is preferably compounded in an amount of 10–150 pts.wt. based on 100 pts.wt. polyorganosiloxane base polymer. A curing agent is usually compounded in the composition.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-158378

(43) 公開日 平成11年(1999)6月15日

(51) Int. C1. 6

C 0 8 L 83/04  
C 0 8 K 3/04

識別記号

F I

C 0 8 L 83/04  
C 0 8 K 3/04

審査請求 未請求 請求項の数 1

OL

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-327629

(71) 出願人 000221111

東芝シリコーン株式会社

東京都港区六本木6丁目2番31号

(22) 出願日 平成9年(1997)11月28日

(72) 発明者 渡辺 聰志

東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリ  
コーン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 黒鉛含有シリコーンゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 黒鉛の有する熱伝導性や導電性が効果的に発現されるシリコーンゴム組成物を提供する。

【解決手段】 粒径が $30\mu\text{m}$ を超えない黒鉛微粒子を、酸素分子の存在する雰囲気中で加熱処理することにより全酸素量を増加させた黒鉛を、シリコーンゴム組成物に配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径が $30\mu\text{m}$ を超えない黒鉛微粒子を、酸素分子の存在する雰囲気中で加熱処理することにより全酸素量を増加させた黒鉛を配合してなる、黒鉛含有シリコーンゴム組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、黒鉛の有する熱伝導性や導電性が効果的に発現されるシリコーンゴム組成物に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景とその問題点】 従来から、硬化してシリコーンゴムとなるシリコーン組成物はよく知られており、その耐候性、耐熱性、耐寒性、電気絶縁性等の優れた性質を利用して、電気・電子部品のボッティング材、コーティング材、型取り用等の成形材料等に、幅広く使用されている。また、本来絶縁材料であるシリコーン組成物に導電性を付与して使用することも行われている。上述したようなシリコーン組成物に導電性を付与する方法としては、一般的には導電性カーボンブラックを配合する方法が多用されている。すなわち、このようなカーボンブラックとしては、主としてアセチレンブラック、ケッテンブラック等が用いられており、金属に比し軽量で、かつ安価である等の利点を有する。また熱伝導性を付与する方法としては、一般的にはセラミックス微粒子を配合する方法が多用されている。すなわち、このようなセラミックス微粒子としては、アルミナ、マグネシア、チタニア、ボロンナイトライドなどが用いられている。これら導電性や熱伝導性を与える材料の一つに黒鉛が挙げられる。黒鉛はベンゼンが二次元状に発達したグラファイト結晶子を基本構造とするが、そこにπ電子と呼ばれる運動性の極めて高い電子が存在し、これが電気や熱の伝播因子となることが知られている。しかしながら、黒鉛は、エラストマーに対する配合材料として見た場合、表面官能基や表面細孔などがほとんどないため、エラストマーに対する親和性が期待できない。このため、エラストマーに対する補強性や分散性に乏しく、配合材料として汎用されているとは言い難かった。特にシリコーンゴムは、引張強さを始めとする機械的物理特性が特に弱いため、黒鉛を配合しても、その黒鉛機能を充分に發揮させる組成物を設計することは極めて困難であった。

## 【0003】

【発明の目的】 本発明は上記従来技術の課題に鑑み案出されたものであり、黒鉛の有する熱伝導性や導電性が効果的に発現されるシリコーンゴム組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【発明の構成】 本発明者は上記目的を達成すべく種々検討を行った結果、特定の処理により全酸素量を増加させ

た黒鉛を使用するのが有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、粒径が $30\mu\text{m}$ を超えない黒鉛微粒子を、酸素分子の存在する雰囲気中で加熱処理することにより全酸素量を増加させた黒鉛を配合してなる、黒鉛含有シリコーンゴム組成物。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明におけるポリオルガノシロキサン組成物は、常温または加熱等によって硬化させることによりゴム弾性体

となるものであり、(a) ポリオルガノシロキサンベースポリマーと、(b) 硬化剤と、必要に応じて各種添加剤等とを均一に分散させたものである。このような組成物に用いられる各種成分のうち、(a) ポリオルガノシロキサンベースポリマーと(b) 硬化剤とは、ゴム弾性体を得るための反応機構に応じて適宜選択されるものである。その反応機構としては、(1) 有機過酸化物加硫剤による架橋方法、(2) 縮合反応による方法、(3) 付加反応による方法等が知られており、その反応機構によって、(a) 成分と(b) 成分すなわち硬化用触媒もしくは架橋剤との好みの組合せが決まるることは周知である。このような各種の反応機構において用いられる(a) 成分のベースポリマーとしてのポリオルガノシロキサンにおける有機基は、1価の置換または非置換の炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基のようなアルキル基、フェニル基のようなアリール基、 $\beta$ -フェニルエチル基、 $\beta$ -フェニルプロピル基のようなアラルキル基等の非置換の炭化水素基や、クロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等の置換炭化水素基が例示される。なお、一般的にはメチル基が合成のし易さから多用される。

【0006】 以下、上記(1)～(3)の夫々の反応機構における(a) ポリオルガノシロキサンベースポリマーと、(b) 硬化剤について説明する。先ず、上記(1)の架橋方法を適用する場合においては、通常、(a) 成分のベースポリマーとしては、1分子中のケイ素原子に結合した有機基のうち、少なくとも2個がビニル、プロペニル、ブチニル、ヘキセニルなどのアルケニル基であるポリオルガノシロキサンが用いられる。特に合成の容易さ、原料の入手のし易さから、上記基の中でもビニル基が好み。また、(b) 成分の硬化剤としては、ベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、クミル-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド等の各種の有機過酸化物加硫剤が用いられ、特に低い圧縮永久歪みを与えることから、ジクミルペルオキシド、クミル-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルペルオキシドが好み。なお、これらの有機過酸化物加硫剤は、1種または2種以上の混合物として用いられる。(b) 成分の硬化剤である有機過酸化物の配合量は、

(a) 成分のポリオルガノシロキサンベースポリマー 100重量部に対し0.05~15重量部の範囲が好ましい。有機過酸化物の配合量が0.05重量部未満では加硫が十分に行われず、15重量部を超えて配合してもそれ以上の格別な効果がないばかりか、得られたシリコーンゴムの物性に悪影響を与えることがあるからである。

【0007】また、上記(2)の縮合反応を適用する場合においては、(a) 成分のベースポリマーとしては両末端に水酸基を有するポリオルガノシロキサンが用いられる。

(b) 成分の硬化剤としては、まず架橋剤として、エチルシリケート、プロピルシリケート、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリス(メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メチルトリプロペノキシシラン等のアルコキシ型；メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等のアセトキシ型；メチルトリ(アセトンオキシム)シラン、ビニルトリ(アセトンオキシム)シラン、メチルトリ(メチルエチルケトキシム)シラン、ビニルトリ(メチルエチルケトキシム)シラン等、およびその部分加水分解物が例示される。また、ヘキサメチルーピス(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、テトラメチルジブチルーピス(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、ヘプタメチル(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、ペンタメチルートリスー(ジエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、ヘキサメチルーピス(メチルエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサン、テトラメチルーピス(ジエチルアミノキシ)モノ(メチルエチルアミノキシ)シクロテトラシロキサンのような環状シロキサン等も例示される。このように、架橋剤はシランやシロキサン構造のいずれでもよく、またそのシロキサン構造は直鎖状、分岐状および環状のいずれでもよい。さらに、これらを使用する際には、1種類に限定される必要はなく、2種以上の併用も可能である。また、(b) 成分の硬化剤のうち、硬化用触媒としては、鉄オクトエート、コバルトオクトエート、マンガンオクトエート、スズナフテネート、スズカブリレート、スズオレエートのようなカルボン酸金属塩；ジメチルスズジオレエート、ジメチルスズジラウレート、ジブチルスズジオレエート、ジブチルスズジオクタエート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオレエート、ジフェニルスズジアセテート、酸化ジブチルスズ、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルビス(トリエトキシシロキシ)スズ、ジオクチルスズジラウレートのような有機スズ化合物が用いられる。(b) 成分の硬化剤のうち、上記架橋剤の配合量は(a) 成分のベースポリマー100重量部に対し0.1~20重量部が好ましい。架橋剤の使用量が0.1重量部未満では、硬化後のゴムに充分な強度が得られず、また20重量部を超えると得られるゴムが脆くなり、いずれも実用に

耐え難い。また、硬化用触媒の配合量は(a) 成分のベースポリマー 100重量部に対し0.01~5重量部が好ましい。これより少ない量では硬化用触媒として不十分であって、硬化に長時間を要し、また空気との接触面から遠い内部での硬化が不良となる。他方、これよりも多い場合には、保存安定性が低下してしまう。より好ましい配合量の範囲としては、0.1~3重量部の範囲である。

【0008】上記(3)の付加反応を適用する場合の(a) 成分のベースポリマーとしては、上記(1)におけるベースポリマーと同様なものが用いられる。また、(b) 成分の硬化剤としては、硬化用触媒として、塩化白金酸、白金オレフィン錯体、白金ビニルシロキサン錯体、白金黒、白金トリフェニルホスフィン錯体等の白金系触媒が用いられ、架橋剤として、ケイ素原子に結合した水素原子が1分子中に少なくとも平均2個を超える数を有するポリオルガノシロキサンが用いられる。(b) 成分の硬化剤のうち、硬化用触媒の配合量は、(a) 成分のベースポリマーに対し白金元素量で1~1000ppmの範囲となる量が好ましい。硬化用触媒の配合量が白金元素量として1ppm未満では、充分に硬化が進行せず、また1000ppmを超えて特に硬化速度の向上等が期待できない。また、架橋剤の配合量は、(a) 成分中のアルケニル基1個に対し、架橋剤中のケイ素原子に結合した水素原子が0.5~4.0個となるような量が好ましく、さらに好ましくは1.0~3.0個となるような量である。水素原子の量が0.5個未満である場合は、組成物の硬化が充分に進行せずに、硬化後の組成物の硬さが低くなり、また水素原子の量が4.0個を超えると硬化後の組成物の物理的性質と耐熱性が低下する。

【0009】本発明の黒鉛含有シリコーンゴム組成物において、上記硬化機構およびポリシロキサンベースポリマーは特に限定されるものではないが、導電性や熱伝導性などの特性の点からは(3)の付加反応、または(1)の有機過酸化物加硫によるものが好ましく、またポリシロキサンベースポリマーの重合度は1000以上のもの、いわゆるミラブル型と称するものが好ましい。これは、混合時の剪断応力が適度であるために、配合によって前述の効果がより発揮されるものと推察される。

【0010】次に、上述のポリオルガノシロキサン組成物に機能性充填剤として配合される、導電性や熱伝導性を付与するために用いられる特定の黒鉛について説明する。本発明で使用する特定の黒鉛は、黒鉛を粒子径30μm以下に粉体化し、これを酸素分子の存在する雰囲気中で加熱処理することにより、黒鉛の有する全酸素量を増加させたものである。酸素分子の存在する雰囲気とは、酸素分子構成比が1%以上100%までの気体で、酸素以外の構成要素としては窒素、二酸化炭素、水蒸気、アルゴンなどが工業的操業も容易で、経済的にも見合う材料となる。加熱操作は、ロータリーキルンや流動層を用いての気相酸化操作が一般的であるが、オゾン酸化法の併

用も差し支えない。200~1000℃の温度で行うのが望ましい。200℃未満であると、黒鉛結晶端部の水素原子の酸化反応や酸素含有官能基の付加が生じにくく、1000℃を超えると結晶端部水素原子の脱離が始まり、やはり、酸化反応や酸素含有官能基の付加は生じにくい。このような条件下で黒鉛を処理すると主に結晶面端部の水素原子が酸化され、ヒドロキシル基に転化したり、カルボキシル基、カルボニル基、キノン基、ラクトン基が形成される。これらは、シリコーンゴムに対する親和性を著しく向上させ、ゴム=黒鉛間の結合も水素結合力やファンデルワールス力などを源泉としてより高められる。その結果、シリコーンゴムに対する補強性や、黒鉛の分散性が増大し、配合材料として効果的に作用する。これら付与された酸素官能基の定量は、黒鉛を耐熱容器に入れ、 $10^{-2}$ mmHg以下に減圧後、1500~2000℃に加熱された電気炉に入れて、一定時間加熱し、脱離したガス成分を捕集し、ガスクロマトグラフィーで定性定量を行うことで求めることができる。付与する酸素官能基量は特に限定されないが、0.1~20.0mg/g程度が、工業的操作も行いやすく、シリコーンゴムへの特性発現も効果的に行えるため好ましい。黒鉛は、天然黒鉛と人造黒鉛に大別されるが、本発明ではその種類は問わない。天然黒鉛も主にその純度の違いにより、鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛、土状黒鉛などに区分されるが、特にその種類は問わない。これらを粉碎分級して粒径が $30\text{ }\mu\text{m}$ を超えない様に調整する。 $30\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、シリコーンゴムの混練や加工性に劣り、良好なゴムとしての提供が困難となる。平均粒径としては $1.5\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 程度に調整するのがより好ましい。

【0011】本発明において、この黒鉛粉末をポリオルガノシロキサン組成物に配合するに際しては、通常用いられるニーダー、パンバリーミキサー、オープンロールなどの混練機を使用しうる。ファーネスブラックの配合量は、ポリシロキサンベースポリマーの重合度や得ようとするシリコーンゴムの特性により任意に選ばれるもの

であり、特に限定されるものではないが、一般には上述した(a)成分のポリオルガノシロキサンベースポリマー100重量部に対し1~300重量部、好ましくは10~150重量部の範囲で用いられる。

【0012】なお、本発明のシリコーンゴム組成物には、補強性充填剤、耐熱性向上剤、難燃剤、発泡剤等の各種添加剤を隨時付加的に配合してもよい。このようなものとしては、通常、煙霧質シリカ、沈殿法シリカ、けいそう土等の補強性充填剤、酸化アルミニウム、マイカ、クレイ、炭酸亜鉛、ガラスビーズ、ポリジメチルシロキサン、アルケニル基含有ポリシロキサン、ポリシリセスキオキサン等が例示される。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例及び参考例によりさらに詳細に説明する。なお、「部」は「重量部」を示す。まず、実施例及び比較例に用いる黒鉛の調製方法と特性を参考例として記す。

【参考例1】日本黒鉛工業(株)製、鱗状黒鉛「CSPE」(平均粒径 $4.5\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径範囲 $1\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ )をSUS製キルンに入れ、ここに酸素50%、二酸化炭素50% (モル比)から成る混合気体を充填し、 $500\pm 50^\circ\text{C}$ の加熱条件で、3時間処理した。処理前後の黒鉛の特性を表1に示した。

【参考例2】三井鉱山(株)製、葉片状黒鉛(平均粒径 $13\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径範囲 $1\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ に分級したもの)を同様にキルンに入れ、ここに酸素30%、窒素70% (モル比)から成る混合気体を充填し、 $450\pm 25^\circ\text{C}$ の加熱条件で1時間処理した。処理前後の黒鉛特性を表1に示した。

【参考例3】参考例1の黒鉛を加熱処理を施さずそのまま用いた。

【参考例4】参考例2の黒鉛について、アルゴン100%の気相条件の他は全く同様に加熱処理した。

【0014】

【表1】

項目		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
処理前	H <sub>2</sub> [mg/g]	0.2	0.3	参考例1と同じ	参考例2と同じ
	CO [ " ]	0	0		
	CO <sub>2</sub> [ " ]	0	0.1		
	平均粒径 [ μm ]	4.5	13		
	粒径範囲 [ " ]	1~15	1~30		
加熱処理後	処理気体 [モル比]	酸素 50% 二酸化炭素50%	酸素 30% 窒素 70%	加熱処理行わざ	アルゴン 100%
	処理温度 [°C]	500±50	450±25		450±25
	処理時間 [Hrs]	3	1		1
	H <sub>2</sub> [mg/g]	0.3	0.3		0.3
	CO [ " ]	2.1	7.3		0
	CO <sub>2</sub> [ " ]	1.8	3.6		0.1
表2、表3における記号		A	B	C	D

## 【0015】実施例1、比較例1

両末端がジメチルビニルシリル基である、メチルビニルシロキサン単位を0.11モル%含有する平均重合度約6,000のビニル基含有ポリジメチルシロキサン100部に黒鉛粉末Aを60部、ニーダーに仕込み、混練を行った後、更に架橋剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン1.5部を加え、均一なシリコーンゴムコンパウンドを得た。金型を用いて、このコンパウンドを170°C×10分間の条件でプレス成型して厚さ1mm、および2mmのシートを作成後、更に200°Cの恒温槽で4時間の二次加硫を行った。こうして得られた厚さ1mmの\*

\*シートを用いて、体積抵抗率の測定を行った。体積抵抗率は定電流印加法による電圧値測定からの抵抗値を計算するという方法で行った。テスターとして(株)アドバンテスト製「デジタルマルチメーターR6871E」を用いた。一般物性の測定はJIS-K6301「加硫ゴム物理試験方法」に準拠した。比較例1として、黒鉛粉末Aの代わりに加熱処理を施さない黒鉛粉末Cを用いた他は実施例1と同様に作成したものを試験し、これらを表2にまとめた。

## 【0016】

## 【表2】

		実施例1	比較例1
組成	ビニル基含有 ポリジメチルシロキサン	100	100
	黒鉛粉末A	60	—
	黒鉛粉末C	—	60
	架橋剤	1.5	1.5
物性	体積抵抗率 [Ω・cm]	3.5	1.6×10 <sup>2</sup>
	硬さ [JIS-A]	68	72
	引張強さ [kgf/cm <sup>2</sup> ]	49	26
	B型引裂強さ [kgf/cm]	18	7
	伸び [%]	480	220

## 【0017】実施例2、比較例2

両末端がジメチルビニルシリル基であり、25°Cの粘度が10,000cpのポリメチルビニルシロキサン100部と粉末黒鉛Bを70部を容積3リッターの万能攪拌機で混練し均一な組成物を得た。次に両末端がトリメチルシリル基で25°Cにおける粘度が20cpのメチルハイドロジエンポリシロキサン2部と塩化白金酸のイソブロピルアルコール溶液を白金原子の量として5ppmとなるように混合し、均一な組成物とした。金型を用いてこのコンパウンドを170°C×30分間の条件でプレス成型して厚さ1mm、および2mmのシートを作成し、実施例1と同様に厚さ1mmシート\*

\*を用い体積抵抗率の測定を、また2mmシートを用いて一般物性を測定した。また、20×50×150 [mm]の直方体金型を用い、熱伝導試験片を作成し、京都電子工業(株)製、迅速熱伝導率計「QTM-500」にて熱伝導率を測定した。加硫条件は170°C×60分間とした。比較例2として黒鉛粉末Bの代わりにアルゴン100%の雰囲気中で加熱処理を行った黒鉛粉末Dを用いた他は実施例2と同様に作成したものを試験し、これらを表3にまとめた。

## 【0018】

【表3】

		実施例2	比較例2
組成	両末端ビニル基 ポリジメチルシロキサン	100	100
	黒鉛粉末B	70	—
	黒鉛粉末D	—	70
	メチルハイドロジエン ポリシロキサン	2	2
物性	白金原子量 [ppm]	5	5
	体積抵抗率 [Ω・cm]	1.9	$7.3 \times 10^3$
	硬さ [JIS-A]	47	40
	引張強さ [kgf/cm <sup>2</sup> ]	35	8
	B型引裂強さ [kgf/cm]	14	3
	伸び [%]	370	200
	熱伝導率 [cal/cm・sec・°C]	$1.1 \times 10^{-3}$	$0.2 \times 10^{-3}$

## 【0019】

【発明の効果】本発明によれば、黒鉛の有する導電性や熱伝導性などを充分に機能として発現させられるシリコーンゴム組成物を得ることができる。この様な黒鉛含有シリコーンゴム組成物は、たとえば導電性機能を活用す

る場合、ラバースイッチング、複写機・ファクシミリ・レーザービームプリンタなどのOA機器用導電性ローラー、除電ブレード、EMCシールド部品、導電性インク、導電性接着剤、ローラーへの上塗り導電性塗料などの材料として有用である。